

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Kazuhiro YOSHIDA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed September 15, 2003 : **Attorney Docket No. 2003-1243A**

**PRODUCTION PROCESS FOR
SILSESQUIOXANE DERIVATIVE
HAVING FUNCTIONAL GROUP
AND SILSESQUIOXANE DERIVATIVE** :

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

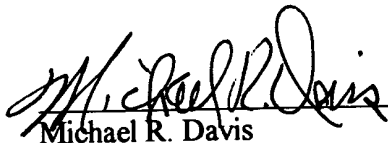
Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-268716, filed September 13, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-123678, filed April 28, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of the Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kazuhiro YOSHIDA et al.

By:


Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/pth
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
September 15, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-268716

[ST.10/C]:

[JP2002-268716]

出 願 人

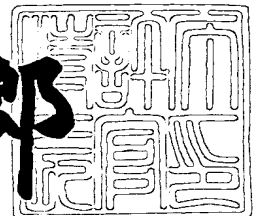
Applicant(s):

チッソ株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041755

【書類名】 特許願

【整理番号】 770085

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/392
C08G 77/06
C08G 77/442

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 伊藤 賢哉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 大熊 康之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横

浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

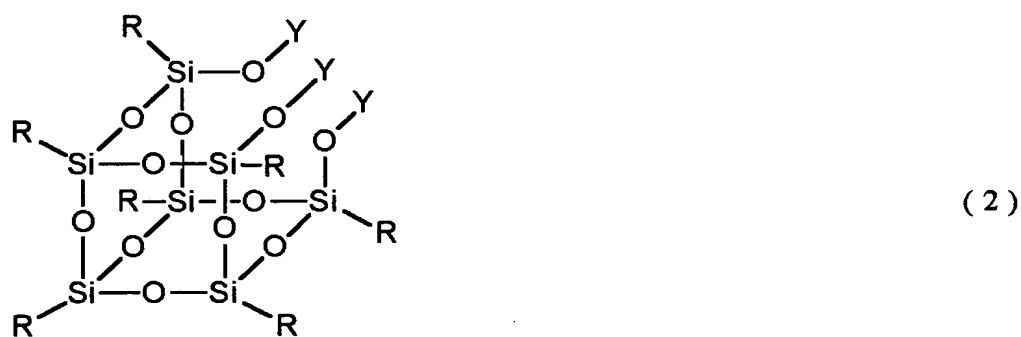
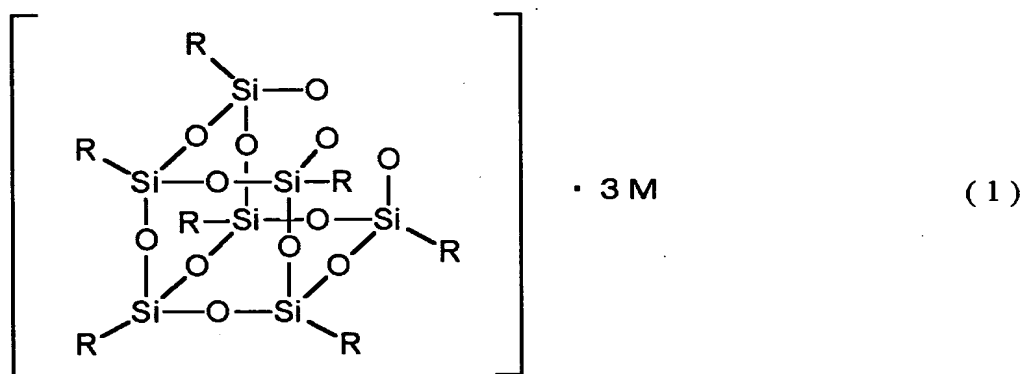
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法およびシルセスキオキサン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式 (1) において、R のそれぞれは水素、炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、M は 1 価のアルカリ金属原子である。式 (2) において、R は式 (1) における R と同一であり、Y のそれぞれは式 (3) で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Y の少なくとも一つは、式 (3) で示される基の群から選択される基である。



式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項2】式(1)中のRのそれぞれが、炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

但し、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項3】式(1)中のRのそれぞれが、置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式(3)において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Zが $-\text{H}$ (Siに結合した)、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-\text{COOH}$ 、2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-\text{SH}$ および $-\text{PH}_2$ からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である、請求項1に記載の製造方法。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニ

レンで置き換えられてもよい。

【請求項4】式(1)中のRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、式(3)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される、請求項1に記載の製造方法。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項5】式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式(3)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載の製造方法。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素は、フッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

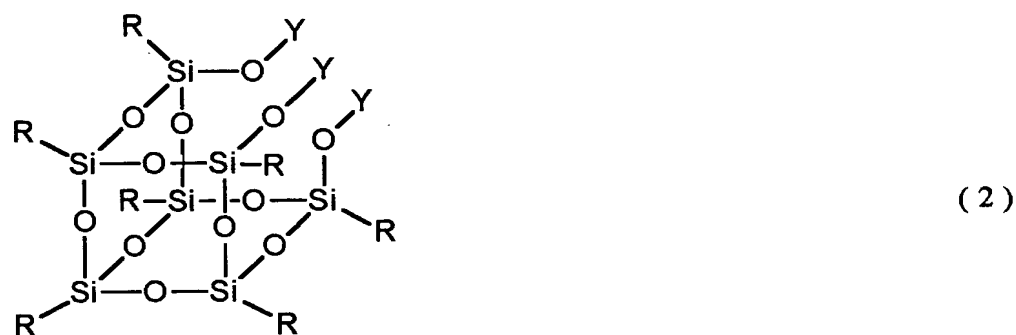
【請求項6】請求項1に記載の式(1)中のRのすべてが、炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニル

アルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の式 (1) 中の R のすべてが、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 8】 式 (1) 中の M が Na である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】 式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (2) において、R のそれぞれは置換または非置換のアリールの群、置換または非置換のアリールアルキルの群および置換または非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Y のそれぞれは式 (3) で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Y の少なくとも一つは、式 (3) で示される基の群から選択される基である。



式 (3) において、R¹ および R² はそれぞれ独立して水素、炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、置換または非置換のアリールアルキルの群および置換または非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Z は官能基または官能基を有する基である。

但し、炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられ

てもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキルのアルキレンおよび置換または非置換のアリールアルケニルのアルケニレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 1 0】式 (2) 中の R のすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群、置換または非置換のフェニルアルケニルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式 (3) における R^1 、 R^2 および Z が請求項 3 に記載の R^1 、 R^2 および Z とそれぞれ同様に定義される基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルおよび置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素は、フッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンおよび置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 1 1】式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、 R^1 がメチルであり、 R^2 がフェニルであり、Z が請求項 3 に記載の Z と同様に定義される基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 1 2】式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、 R^1 および R^2 がメチルであり、Z が請求項 3 に記載の Z と同様に定義される基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 1 3】式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、 R^1 および R^2 がフェニルであり、Z が請求項 3 に記載の Z と同様に定義される基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 1 4】式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、 R^1 および R^2 がイソプロピルであり、Z が請求項 3 に記載の Z と同様に定義さ

れる基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 1 5】式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、 R^1 および R^2 がターシャリブチルであり、Z が請求項 3 に記載の Z と同様に定義される基である、請求項 9 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 1 6】請求項 9 において式 (3) 中の Z が重合性の官能基または重合性の官能基を有する基であるシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、汎用重合体に耐熱性、電気絶縁性、撥水性、耐候性、難燃性などの付加価値を付与するための改質剤や添加剤として有用なシルセスキオキサン誘導体を製造する方法に関する。そして、この製造方法によって製造されるシルセスキオキサン誘導体に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

【特許文献 1】特開昭 5 7 - 1 2 0 5 7 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 9 - 2 1 3 7 2 8 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 4 1 3 0 7 号公報

【特許文献 4】特開平 1 0 - 8 7 8 3 4 号公報

【特許文献 5】特開昭 6 0 - 8 6 0 1 7 号公報

【特許文献 6】特開平 6 - 3 4 0 8 1 2 号公報

【非特許文献 1】Chem. Rev. 95, 1409(1995)

【非特許文献 2】J. Am. Chem. Soc., 92. 5586-5588(1970)

【非特許文献 3】J. Matter. Chem., 3(12), 1319-1325(1993)

シルセスキオキサン誘導体は、その耐熱性、電気絶縁性、撥水性、耐候性、難燃性など優れた特性を有するため、これまでに汎用重合体等の改質剤や塗料添加剤として注目され、従来から幅広く検討されてきている。このシルセスキオキサン誘導体は、 $RSiQ_3$ (Q は加水分解性の基である。) で表される 3 官能の有

機ケイ素化合物を加水分解し、続けて脱水縮合させることにより得られると報告された。例えば、非特許文献 1 に記載されている Baney らによる総説によれば、ラダー構造、かご型構造、不完全縮合型構造、一定の構造を示さない不定形構造のシルセスキオキサン誘導体の存在が確認されている。

【 0 0 0 3 】

不定形のシルセスキオキサン誘導体には市販品が存在し、これは一般に広く使用されている。しかし、これらの置換基は通常メチルまたはフェニルであり、反応性活性基を有していないため、改質すべき相手に反応によって組み込むことができない。ブレンドによってしか組み込むことができないため、使用条件によってはブリードアウトしてしまうことになるが、これはシルセスキオキサン誘導体を添加することによって付与された特性が失われるということを意味する。

【 0 0 0 4 】

置換基の 1 つに γ -メタクリロキシを有する基を導入して、レジスト材料に応用する方法が、特許文献 1、特許文献 2 などに開示されている。側鎖に不飽和基またはメルカプト基を有するシロキサン化合物をグラフトすることによってラダー型シリコーンとする方法が、特許文献 3 に開示されている。エポキシを有するトリアルコキシシランを加水分解・重縮合させる際に、エポキシと水を反応させてエポキシを開環することにより、アルコール性水酸基を有するシルセスキオキサン誘導体を製造する方法が、特許文献 4 に開示された。しかしこれらの方法では、反応性官能基を有するケイ素化合物のうち利用できるものに限りがあること、特許文献 4 に記載されているように、加水分解する可能性のある官能基は導入できないことなどの問題点があった。

【 0 0 0 5 】

一方、官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法として、ヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体を原料として用い、これに反応性官能基を有する不飽和炭化水素類をヒドロシリル化反応させる方法が知られている。ヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体は、非特許文献 2、特許文献 5、特許文献 5 などに開示されている。これらに開示されたヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体には、その製造に際して発煙硫酸を用いるため特

殊な装置を必要とするものもある。さらに、これらから官能基を有するシルセスキオキサン誘導体を製造することが可能だとしても、その構造を望み通りに制御することは容易ではない。

【0006】

Aguskarらは、塩化鉄の存在下メタノールを溶剤に用いて反応を行うことにより、かご型シルセスキオキサン誘導体を製造する方法を、非特許文献3に開示している。しかしながら、この製造方法では、非常に希薄な条件でしか製造できず、容積効率が低い。これに加えて収率も低いので、非常に高価な製品となってしまう問題点があった。

【0007】

最近、反応性置換基を有し、不完全な縮合のためにかご型構造の一部が崩れた構造を有するシルセスキオキサン誘導体が市販されている。しかし、これら市販のシルセスキオキサン誘導体は、反応性置換基以外の置換基がシクロヘキシル、シクロペンチル、またはイソブチルであり、耐熱性や汎用重合体との相溶性の面では必ずしも有利ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

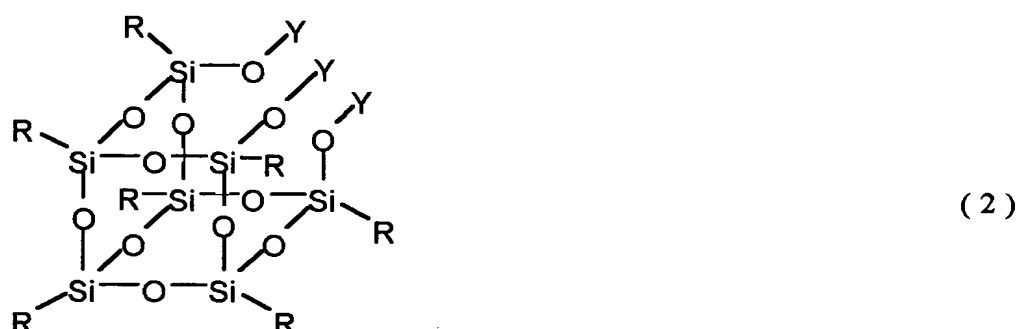
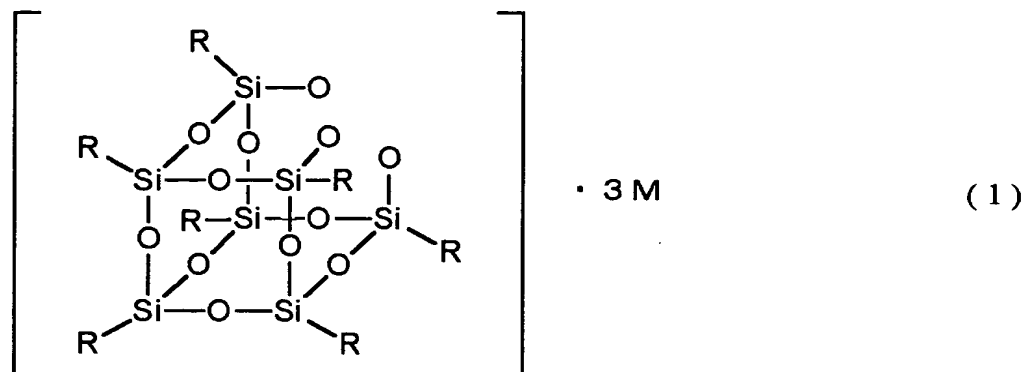
本発明の目的は、従来のシルセスキオキサン誘導体に関する上記の問題点を解決することである。即ち、改質対象との反応性または親和性に優れた有機基、特に官能基を有し、その構造が制御されているシルセスキオキサン誘導体を、簡便な工業的手法により高収率に製造する方法を提供することである。そして、この方法によって得られるシルセスキオキサン誘導体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成を有する本発明によって解決される。

〔1〕式（1）で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式（2）で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(2)において、Rは式(1)におけるRと同一であり、Yのそれぞれは式(3)で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Yの少なくとも一つは、式(3)で示される基の群から選択される基である。



式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリール

アルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[2] 式(1)中のRのそれぞれが、炭素数1~30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

但し、炭素数1~30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

[3] 式(1)中のRのそれぞれが、置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式(3)において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Zが $-\text{H}$ (Siに結合した)、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-\text{COOH}$ 、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-\text{SH}$ および $-\text{PH}_2$ からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である、[1]項に記載の製造方法。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[4] 式(1)中のRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、式(3)中の R^1 、 R^2 およびZが[3]項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される、[1]項に記載の製造方法。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き

換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

〔5〕式（1）中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式（3）中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、〔1〕項に記載の製造方法。

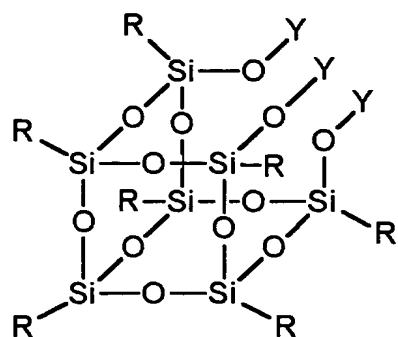
但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素は、フッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

〔6〕〔1〕項に記載の式（1）中のRのすべてが、炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、〔5〕項に記載の製造方法。

〔7〕〔1〕項に記載の式（1）中のRのすべてが、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、〔5〕項に記載の製造方法。

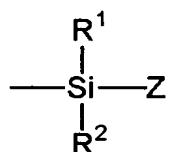
〔8〕式（1）中のMがNaである、〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の製造方法。

〔9〕式（2）で示されるシルセスキオキサン誘導体。



(2)

式(2)において、Rのそれぞれは置換または非置換のアリールの群、置換または非置換のアリールアルキルの群および置換または非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Yのそれぞれは式(3)で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Yの少なくとも一つは、式(3)で示される基の群から選択される基である。



(3)

式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、置換または非置換のアリールアルキルの群および置換または非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキルのアルキレンおよび置換または非置換のアリールアルケニルのアルケニレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[10] 式(2)中のRのすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群、置換または非置換のフェニルアルケニルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式(3)における R^1 、R

² および Z が [3] 項に記載の R¹、R² および Z とそれぞれ同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルおよび置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素は、フッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンおよび置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の -CH₂- は -O- またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[11] 式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、R¹ がメチルであり、R² がフェニルであり、Z が [3] 項に記載の Z と同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[12] 式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、R¹ および R² がメチルであり、Z が [3] 項に記載の Z と同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[13] 式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、R¹ および R² がフェニルであり、Z が [3] 項に記載の Z と同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[14] 式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、R¹ および R² がイソプロピルであり、Z が [3] 項に記載の Z と同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[15] 式 (2) における R がフェニルであり、式 (3) において、R¹ および R² がターシャリブチルであり、Z が [3] 項に記載の Z と同様に定義される基である、[9] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[16] [9] 項において式 (3) 中の Z が重合性の官能基または重合性の官能基を有する基であるシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

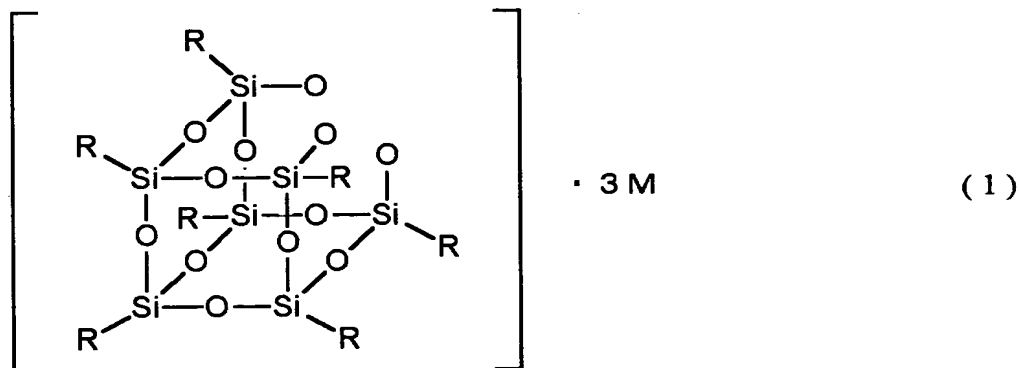
【0010】

【発明の実施の形態】

以下の説明では、式（１）で示されるケイ素化合物を化合物（１）と表記することがある。式（２）で示されるシルセスキオキサン誘導体を化合物（２）と表記することがある。他の式で示される化合物についても同様の表現法で表記することがある。本発明中のアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の水素または $-CH_2-$ が置き換えられるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて２個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。この場合中の、アルコキシ、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはない。

【 0 0 1 1 】

化合物（２）に関する本発明の製造方法は、化合物（１）を用いることを特徴とする。



化合物（１）は、３官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容

易にしかも収率よく製造することができる。3官能の加水分解性基を有するケイ素化合物は、市販されている化合物を用いることができる。市販されていない場合でも、ハロゲン化シランをグリニャール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。化合物(1)およびその製造方法は、特願2001-150408および特願2001-196154として出願された。本発明の製造方法は、この化合物(1)を合成することに成功したことによって可能となった方法である。

【0012】

式(1)において、Mは1価のアルカリ金属原子である。この例は、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどであり、ナトリウムが好ましい。そしてRのそれぞれは、水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべてのRが同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。Rのそれぞれが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0013】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロア

ルキレンで置き換えられた基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニル、炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニルオキシアルキル、炭素数 2 ～ 2 0 のアルキルオキシアルケニル、炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3 ～ 8 である。

【 0 0 1 4 】

炭素数 1 ～ 3 0 の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数 1 ～ 3 0 のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ドデシル、パーフルオロ-1 H, 1 H, 2 H, 2 H-テトラデシルなどである。炭素数 2 ～ 2 9 のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【 0 0 1 5 】

炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシ

ウンデシルである。炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2 - (3 - シクロヘキセニル) エチル、5 - (ビシクロヘプテニル) エチル、2 - シクロペンテニル、3 - シクロヘキセニル、5 - ノルボルネン - 2 - イル、4 - シクロオクテニルなどである。

【 0 0 1 6 】

式 (1) 中の R が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、およびナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、R が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

【 0 0 1 7 】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4 - クロロフェニル、4 - ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4 - メチルフェニル、4 - エチルフェニル、4 - プロピルフェニル、4 - ブチルフェニル、4 - ペンチルフェニル、4 - ヘプチルフェニル、4 - オクチルフェニル、4 - ノニルフェニル、4 - デシルフェニル、2, 4 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、4 - (1 - メチルエチル) フェニル、4 - (1, 1 - ジメチルエチル) フェニル、4 - (2 - エチルヘキシル) フェニル、2, 4, 6 - トリス (1 - メチルエチル) フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4 - メトキシフェニル、4 - エトキシフェニル、4 - プロポキシフェニル、4 - ブトキシフェニル、4 - ペンチルオキシフェニル、4 - ヘプチルオキシフェニル、4 - デシルオキシフェニル、4 - オクタデシルオ

キシフェニル、4 - (1 - メチルエトキシ) フェニル、4 - (2 - メチルプロポキシ) フェニル、4 - (1, 1 - ジメチルエトキシ) フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4 - エテニルフェニル、4 - (1 - メチルエテニル) フェニル、4 - (3 - ブテニル) フェニルなどである。

【 0 0 1 8 】

炭素数 1 ~ 1 0 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4 - (2 - フェニルエテニル) フェニル、4 - フェニルオキシフェニル、3 - フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4 - (2 - フェニルエテニル) フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1 個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう 1 個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【 0 0 1 9 】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3 - クロロ - 4 - メチルフェニル、2, 5 - ジクロロ - 4 - メチルフェニル、3, 5 - ジクロロ - 4 - メチルフェニル、2, 3, 5 - トリクロロ - 4 - メチルフェニル、2, 3, 6 - トリクロロ - 4 - メチルフェニル、3 - ブロモ - 4 - メチルフェニル、2, 5 - ジブロモ - 4 - メチルフェニル、3, 5 - ジブロモ - 4 - メチルフェニル、2, 3 - ジフルオロ - 4 - メチルフェニル、3 - クロロ - 4 - メトキシフェニル、3 - ブロモ - 4 - メトキシフェニル、3, 5 - ジブロモ - 4 - メトキシフェニル、2, 3 - ジフルオロ - 4 - メトキシフェニル、2, 3 - ジフルオロ - 4 - エトキシフェニル、2, 3 - ジフルオロ - 4 - プロポキシフェニル、4 - エテニル - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニルなどである。

【 0 0 2 0 】

次に、式 (1) 中の R が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は 1 ~ 1 2 であり、よ

り好ましい炭素数は1～8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0021】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0022】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-ク

クロロフェニル) ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1-(3-クロロフェニル) エチル、1-(4-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) プロピル、2-(2-クロロフェニル) プロピル、1-(4-クロロフェニル) ブチルなどである。

【0023】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル) エチル、3-(4-ブロモフェニル) プロピル、3-(3-ブロモフェニル) プロピル、4-(4-ブロモフェニル) ブチル、1-(4-ブロモフェニル) エチル、2-(2-ブロモフェニル) プロピル、2-(4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

【0024】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、(3, 5-ジメチルフェニル) メチル、2-(4-メチルフェニル) エチル、2-(3-メチルフェニル) エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) エチル、2-(4-エチルフェニル) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) ブチル、4-(1-メチルエチル) フェニルメチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1

ーメチルエチル) フェニル) プロピル、2 - (3 - (1 - メチルエチル) フェニル) プロピルなどである。

【 0 0 2 5 】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3 - トリフルオロメチルフェニルメチル、2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル、2 - (4 - ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2 - (4 - トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2 - (4 - ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1 - (3 - トリフルオロメチルフェニル) エチル、1 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル、1 - (4 - ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1 - (4 - トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1 - (4 - ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2 - (4 - ノナフルオロブチルフェニル) プロピル、1 - メチル - 1 - (4 - ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2 - (4 - トリデカフルオロヘキシルフェニル) プロピル、1 - メチル - 1 - (4 - トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2 - (4 - ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) プロピル、1 - メチル - 1 - (4 - ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルなどである。

【 0 0 2 6 】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた場合の例は、2 - (4 - エテニルフェニル) エチル、1 - (4 - エテニルフェニル) エチル、1 - (2 - (2 - プロペニル) フェニル) エチルなどである。
ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4 - メトキシフェニルメチル、3 - メトキシフェニルメチル、4 - エトキシフェニルメチル、2 - (4 - メトキシフェニル) エチル、3 - (4 - メトキシフェニル) プロピル、3 - (2 - メトキシフェニル) プロピル、3 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) プロピル、1 1 - (4 - メトキシフェニル) ウンデシル、1 - (4 - メトキシフェニル) エチル、(3 - メトキシメチルフェニル) エ

チル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

【0027】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0028】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5,6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,4,6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2,3,4,5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3,5-

ージメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【 0 0 2 9 】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【 0 0 3 0 】

上記の例のうち好ましいRは、炭素数1~8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。より好ましいRは置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。但し、炭素数1~8のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換または非置換のフェニル

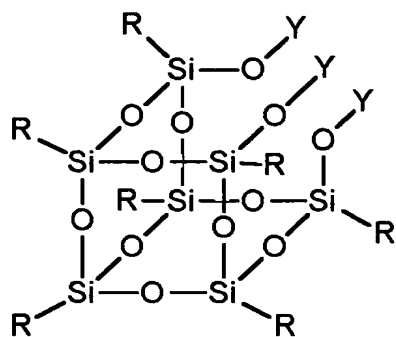
においては、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい；置換または非置換のフェニルアルキルにおいては、アルキレンの炭素数は 1～8 であり、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい；これらの基において、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式 (1) 中の R のすべてが、これらの好ましい R の例から選択される同一の基であることが好ましい。

【0031】

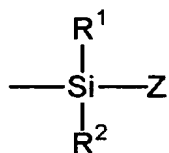
なお、更に好ましい R の具体例は、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも 1 つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。これらの例のうちフェニルが最も好ましい。

【0032】

前述のように、化合物 (1) を用いることによって、容易に化合物 (2) が得られる。



(2)



(3)

式(2)において、Rは式(1)中のRと同一であり、Yのそれぞれは式(3)で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Yの少なくとも一つは、式(3)で示される基の群から選択される基である。少なくとも2つのYが式(3)で示される基であるとき、これらのYは同一の基であってもよく、少なくとも2つの異なる基で構成されてもよい。

【0033】

式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である。 R^1 または R^2 の好ましい例は、炭素数1～8のアルキルおよび置換または非置換のフェニルである。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。 R^1 または R^2 のより好ましい例は、メチル、イソプロピル、ターシャリブチルおよびフェニルである。

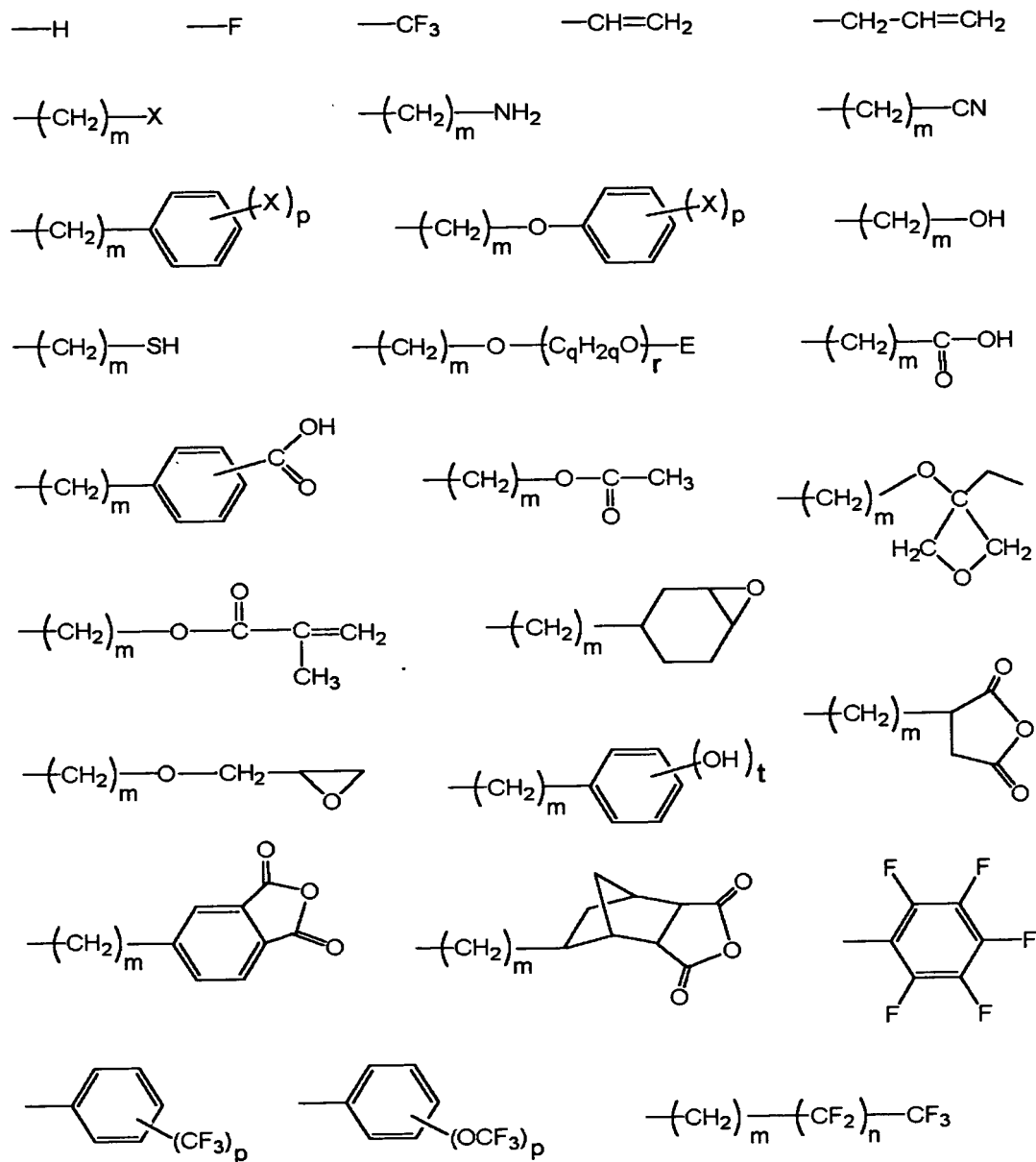
【0034】

官能基の好ましい例は、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-SH$ および $-PH_2$ である。 $-H$ はSiに直接結合する官能基である。 $-OH$ 、ハロゲン、アルコキシ、エステルおよびアルケニルは、Si原子に直接結合してもよいし、後述の2

価の基を介して S i 原子に結合してもよい。-H、-OH、ハロゲン、アルコキシ、エステルおよびアルケニルを除く他の基は、アルキレン、アルキルシクロアルキレン、アルキルフェニレン、アルキルシクロアルキレン、またはアルキルフェニルアルキレンなどの 2 価の基を介して S i 原子に結合することが好ましい。アルケニルの例はエテニル、プロペニルなどである。シクロアルケニルの例はシクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、ノルボルネニルなどである。

【 0 0 3 5 】

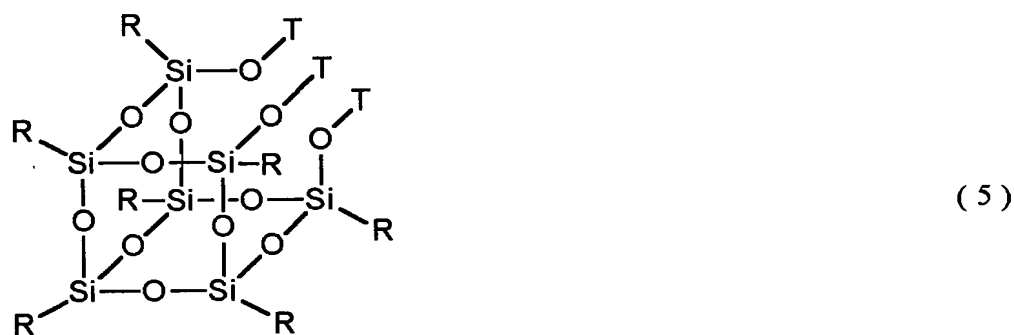
次に、Z のより好ましい例を示す。



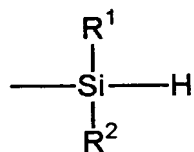
これらの式において、 m は2～4の整数であり、 n は0～15の整数であり、 X はハロゲンであり、 p は1～5の整数であり、 q は2または3の整数であり、 r は2～200の整数であり、 t は1～3の整数であり、そして E は水素または炭素数1～4のアルキルである。上記の例において、ベンゼン環への X 、 OH 、 $COOH$ 、 CF_3 および OCF_3 の結合位置はそれぞれ任意である。好ましいハロゲンは F および Cl である。 r の好ましい範囲は2～100であり、より好ましい範囲は2～20である。

【 0 0 3 6 】

化合物（１）から化合物（２）を製造する方法の１つは、まず化合物（１）に化合物（４）を反応させて化合物（５）とし、ついでこれに官能基を有する不飽和炭化水素類をヒドロシリル化反応させることにより化合物（２）とする方法である。



式（４）における R^1 および R^2 は、式（３）におけるこれらの記号と同一である。式（５）において、 R は式（１）における R と同一であり、 T は式（４）から Cl を除いた次に示す基および水素から独立して選択される基である。但し、 T の少なくとも一つは、次式で示される基から選択される基である。



【 0 0 3 7 】

化合物（４）は塩化物であるが、他のハロゲン化物であっても同じように使用できる。化合物（４）は市販品として入手できる。市販品に含まれない化合物は、公知の合成技術、例えばハロゲン化シランとグリニヤール試薬との反応などにより容易に得ることができる。入手のし易さを考慮すると、好ましい化合物（４）は、ジメチルクロロシラン、ジエチルクロロシラン、メチルエチルクロロシラ

ン、メチルヘキシルクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジターシャリブチルクロロシラン、ジシクロペンチルクロロシラン、ジシクロヘキシルクロロシラン、ジノルマルオクチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、ジフェニルクロロシランなどである。

【 0 0 3 8 】

化合物（１）と化合物（４）との反応には、有機溶剤を用いることが好ましい。即ち、化合物（１）を有機溶剤と混合し、この混合物に化合物（４）を滴下することにより、アルカリ金属の塩化物を副成しながら反応が進行する。反応終了後に水を加えて、前記塩化物を溶解するとともに、未反応の化合物（４）を加水分解する。この後、有機層を分取し蒸留などにより溶剤を除去することによって、化合物（５）を得ることができる。溶剤を除去するに先立って、水洗し、脱水剤で乾燥することにより、純度の高い化合物を得ることができる。また必要に応じて溶剤中で再結晶することによっても純度を向上させることができる。

【 0 0 3 9 】

反応時に用いる前記の溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ＴＨＦ、ジオキサンなどのエーテル類、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチルなどのエステル類などである。これらの溶剤は単独で用いても、その複数を組み合わせて用いてもよい。より好ましい溶剤はエーテル類であり、ＴＨＦが最も好ましい。また、化合物（４）と反応する水などの含有量が極力少ない溶剤を用いることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

溶剤に混合するときの化合物（１）の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて 0.05～50 重量％である。反応の進行を阻害するほど副成塩の濃度が高くないようにするための範囲は、50 重量％以下である。また、コストに悪影響を与えるほど容積効率を悪くしないための範囲は、0.05 重量％以上である。そして、より好ましい割合は、1～10 重量％である。化合物（４）の使用量は、化合物（１）に対してモル比 3 以上とすること以外に制限はないが、後処理工

程を考慮すると、大過剰に用いることは望ましくない。なお、この化合物（１）に対する化合物（４）の使用割合は、Ｔの一部を－Ｈとする場合にはモル比３より小さくてもよい。また、化合物（４）の反応性が低い場合には、その使用割合がモル比３以上であっても、Ｔの一部が－Ｈの化合物（５）が得られることがある。反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

【 0 0 4 1 】

この反応は、トリエチルアミン等のアミノ基を有する化合物または塩基性を示す有機化合物を添加することによって、容易に促進させることができる。トリエチルアミン等の添加量は反応を容易に進行させることができれば特に制限はないが、トリエチルアミンの場合を例示すれば、溶剤の重量に基づいて０．００５～１０重量％程度が好ましく、より好ましくは０．０１～３重量％である。

【 0 0 4 2 】

得られた化合物（５）と官能基を有する不飽和炭化水素類とをヒドロシリル化反応させることにより化合物（２）を合成することができる。官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基の例は、炭素数２～３０のアルケニル、炭素数２～３０のアルキニル、炭素数６～１０のアリールアルケニル、炭素数６～１０のアリールアルキニルなどである。さらに具体的な例は、ビニル、アリール、イソプロペニル、３－ブテニル、２，４－ペンタジエニル、ブタジエニル、５－ヘキセニル、ウンデセニル、エチニル、プロピニル、ヘキシニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、３－シクロヘキセニルエチル、５－ビスシクロヘブテニル、ノルボルネニル、４－シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、スチリル、スチリルエチル、スチリルオキシ、アリルオキシプロピル、１－メトキシビニル、シクロペンテニルオキシ、３－シクロヘキセニルオキシ、アクリロイル、アクリロイルオキシ、メタクリロイル、メタクリロイルオキシなどである。但し、官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基は、これらの例に限定されない。

【 0 0 4 3 】

エポキシと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル、グリシジルベンジルエーテル、グリシジルマレエート、グリシジリイタコネート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 6-ジメチル-2, 3-エポキシ-7-オクテン、1, 2-エポキシ-6-ヘプテン、1, 2-エポキシ-3-ブテン、2-シクロヘキセン-1-グリシジルエーテル、シクロヘキセン-4, 5-ジグリシジルカルボキシレート、シクロヘキセン-4-グリシジルカルボキシレート、5-ノルボルネン-2-メチル-2-グリシジルカルボキシレート、エンドシス-ビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジグリシジルカルボキシレート、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンオキシド、1, 4-ジメチル-4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、ジシクロペンタジエンモノオキシドなどである。そして、入手し易さを考慮すると、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテルおよびグリシジルメタクリレートが好ましい。

【 0 0 4 4 】

水酸基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、1-エテニル-シクロブタノール、2-エテニル-シクロブタノール、3-エテニル-シクロブタノール、ビニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-(2-プロペニル)-1, 2-ベンゼンジオール、4-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-3-ブテン-2-オンなどである。これらの化合物の水酸基は、炭素数3～30の環状および分岐鎖状のカルボニル類、エステル類、またはエーテル類や、アセタール類、ケタール類、ならびにシリルエ

ーテル類として保護されていてもよい。また入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、2-アリルフェノール、および4-アリルフェノールである。

【0045】

メルカプト基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルメルカプタン、2-メチル-2-プロペン-1-チオールなどである。

【0046】

カルボキシル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、3-ブテン酸、2-メチル-3-ブテン酸、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸、2-n-プロピル-3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、3-メチル-4-ペンテン酸、2, 2-ジメチル-4-ペンテン酸、3, 3-ジメチル-4-ペンテン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2, 6-ヘプタジエン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アセチレンカルボン酸、2-ビニル安息香酸、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、4-アリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸などである。なお、(メタ)アクリル酸はアクリル酸とメタクリル酸とをしめす。これらの化合物中のカルボキシル基は、エステル類、トリアルキルシリル類として保護されていてもよい。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮すると、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸、10-ウンデセン酸、4-ビニル安息香酸などである。

【0047】

2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルこはく酸無水物、イソブチルこはく酸無水物、イソブテニルこはく酸無水物、ビシクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルこはく酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。

【0048】

パーフルオロアルキルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、 $C_2F_5CH_2=CH_2$ 、 $n-C_4F_9CH_2=CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_8F_{17}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{10}F_{21}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{12}F_{25}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{14}F_{29}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_2CH_2=CH_2$ 、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどである。

【0049】

トリフルオロプロピル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1, 1-トリフルオロ-2-フェニル-3-ブテン-2-オール、 β -ニトロ-4-(トリフルオロメチル)スチレンなどである。

【0050】

シアノ基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、エチルアクリロニトリル、2-ブテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、4-メチル-3-ペンテンニトリル、5-ヘキセンニトリル、などである。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮するとアクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリルなどである。

【0051】

イソシアナート基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、ビニルイソシアナート、アリルイソシアナート、3-イソシアナート-2-メチル-1-プロペン、メタクリロイルイソシアナート、イソシアナートエチルメタクリレート、ビニルベンジルイソシアナート、3-イソシアナート-1-ブテン、3-イソシ

アナート-3-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-2-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-イソシアナート-4-メチル-1-ペンテン、5-イソシアナート-1-ペンテンなどである。入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、ビニルイソシアナート、アリルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナートなどである。

【0052】

(メタ) アクリロイルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸2-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-3-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-2-ブテニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニルメチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-プロペニル、(メタ) アクリル酸3-ヘプテニル、(メタ) アクリル酸4-ヘキセニル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルとビニルシクロヘキセンモノエポキシドとの1:1の付加物などである。なお、(メタ) アクリロイルはアクリロイルとメタクリロイルとを示す。このようなアクリル系化合物は、例えば(メタ) アクリル酸クロライドとアルケニルアルコールとの反応、(メタ) アクリル酸アルキルとアルケニルアルコールとのエステル交換反応、イソシアネート基含有アクリル系モノマーとアルケニルアルコールとの付加反応などによって合成することができる。

【0053】

アルキレンオキシと不飽和炭化水素基を有する化合物は、日本油脂株式会社等より一般に市販されている。例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5001、PKA-5002、PKA-5003、PKA-5004、PKA-5005などである。メトキシポリエチレングリコールアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5006、PKA-5007、PKA-5008、PKA-5009、PKA-5010などである。ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5014である。ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5011、PKA-5012、PKA-5013などである。市販品がない場合は、ポリアルキレングリコールまたはそのモノエー

テル化合物に水素化ナトリウムを反応させてナトリウムアルコラートとし、次いでこれにアリルブロマイドを作用させることにより、アルキレンオキシ基を有するアリルエーテルを得ることができる。

【 0 0 5 4 】

上記の官能基を有する不飽和炭化水素類から 1 つを選んで化合物 (5) と反応させれば、同一の官能基を有する化合物 (2) が得られる。少なくとも 2 つの異なる官能基を有する化合物 (2) を合成するには、官能基を有する不飽和炭化水素類を少なくとも 2 つ用いて化合物 (5) と反応させればよい。このとき、官能基を有する不飽和炭化水素類の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として 1 度に反応させるか、または 1 つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応させるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチルシリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。

【 0 0 5 5 】

化合物 (5) と官能基を有する不飽和炭化水素類とのヒドロシリル化反応に用いる溶剤は、反応の進行を阻害しないものであれば特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの炭化水素系溶剤、ベンゼンやトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (T H F) 、ジオキサン等のエーテル系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤等である。これらの溶剤は単独で使用しても、その複数を組合わせて使用してもよい。これらの溶剤の中でも、芳香族炭化水素系溶剤、その中でもトルエンが最も好ましい。

【 0 0 5 6 】

化合物 (5) と官能基を有する不飽和炭化水素類とを反応させるとき、溶剤は必ずしも必要ではないが、使用する場合には溶剤に対する化合物 (5) の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて 0 . 0 5 ~ 8 0 重量%である。より好ましい割合は 3 0 ~ 7 0 重量%である。化合物 (5) に対する官能基を有する不飽和炭化水素類の使用割合は、目的によって異なる。3 個の $-Si(R^1)(R^2)-H$ のすべてに反応させる場合には、収率を高めるために好ましい割合は、化合物 (5) に対してモル比 3 以上である。異なる官能基を導入する場合でも、 $-Si($

R^1) (R^2) -Hを残さないようにするには、その合計使用量の割合をモル比3以上にしなければならない。そして、一部の $-Si(R^1)(R^2)-H$ を残すときには、官能基を有する不飽和炭化水素類の合計の使用割合を化合物(5)に対してモル比3より小さくすればよい。化合物(5)中の $-Si(R^1)(R^2)-H$ が3個に満たない場合には、その個数に合わせて上記と同様に配慮すればよい。

【0057】

反応温度は室温でもよい。反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。反応による発熱または好ましくない反応等を制御するために必要であれば、冷却してもよい。必要であれば、ヒドロシリル化触媒を添加することによって、反応をより容易に進行させることができる。好ましいヒドロシリル化触媒の例は、カールステッド (Karstedt) 触媒、スパイヤー (Spier) 触媒、ヘキサクロロプラチニック酸などであり、これらは一般的によく知られた触媒である。

【0058】

これらのヒドロシリル化触媒は、反応性が高いので少量添加すれば十分反応を進めることができる。通常、含有する遷移金属がヒドロシリル基に対して $10^{-9} \sim 1$ モル%となる範囲で使用すればよい。好ましい添加量は $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル%である。反応を進行させることができ、容認できる時間内で終了させるために必要な触媒添加量は、含有遷移金属がヒドロシリル基に対して 10^{-9} モル%以上となる量である。製造コストを低く抑えることを考慮すれば、添加触媒量は含有遷移金属がヒドロシリル基に対して1モル%以下である方がよい。

【0059】

化合物(1)を用いて化合物(2)を製造する別の方法は、化合物(1)と官能基の種類に限られるが化合物(6)を反応させる方法である。化合物(6)は市販品と入手することもできるが、市販されていない場合でも、ハロゲン化シランをグリニャール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。化合物(6)が市販品として入手可能の場合にはこの方法が有利である。



この反応は、基本的には、化合物（１）と化合物（４）との反応と全く同じようにして実施することができる。化合物（６）の好ましい使用量も、反応の収率を高めるために、化合物（１）に対してモル比３以上である。化合物（１）に対して１つの化合物（６）を反応させれば、同一の官能基を有する化合物（２）が得られる。少なくとも２つの異なる官能基を有する化合物（２）を合成するには、少なくとも２つの化合物（６）を反応させればよい。このとき、化合物（６）の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として同時に反応させるか、または１つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応させるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチルシリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。少なくとも２つの化合物（６）を用いる場合には、その合計使用量を化合物（１）に対してモル比３以上とする。このモル比が３より小さいとき、または化合物（６）の反応性が低いときは、Ｙの一部が水素の化合物（１）が得られる。

【 0 0 6 0 】

化合物（６）の例は、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、３－アセトキシプロピルジメチルクロロシラン、３－（トリメチルシロキシ）プロピルジメチルクロロシラン、１０－（カルボメトキシ）デシルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ビス（クロロメチル）メチルクロロシラン、ブromoメチルジメチルクロロシラン、３－クロロプロピルジメチルクロロシラン、４－クロロブチルジメチルクロロシラン、１１－ブromoundecilジメチルクロロシラン、〔（クロロメチル）フェニルエチル〕ジメチルクロロシラン、３－シアノプロピルジメチルクロロシラン、３－シアノプロピルジイソプロピルクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、アリルジメチルシラン、５－ヘキセニルジメチルクロロシラン、７－オクテニルジメチルクロロシラン、１０－ウンデセニルジメチルクロロシラン、ビニルフェニルメチルクロロシラン、ビニルジフェニル

クロロシラン、フェニルエチニルジイソプロピルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、メターアリルフェニルプロピルジメチルクロロシラン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]ジメチルクロロシラン、5-ノルボルネン-2-イル(エチル)ジメチルクロロシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルジメチルクロロシラン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクチルジメチルクロロシランなどである。

【0061】

重合性の基を有する化合物(2)は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、メタルイニシエーティッド重合法などの一般的な方法によって重合体にすることができる。このとき他のモノマーと共重合させてもよい。共重合体においては、化合物(2)に由来する構成単位の配置形態は、ランダム、ブロック、交互などのいずれであってもよい。他のポリマーに化合物(2)をグラフト重合させることもできる。

【0062】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されない。実施例中の化学式において、Phはフェニルであり、Meはメチルであり、iPrはイソプロピルであり、TMSはトリメチルシリルである。なお、合成例および実施例においては、テトラヒドロフラン(THF)を溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって平均分子量を測定した。

【0063】

実施例1

<化合物(1-1)の製造>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラス

コに、フェニルトリメトキシシラン（99 g）、水酸化ナトリウム（10 g）、および2-プロパノール（500 ml）を仕込んだ。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下でイオン交換水（11 g）を約2分間で滴下した。その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から1.5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して、生成物を完全に析出させた。孔径0.1 μ mのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて、析出した生成物を濾過した。次いで、得られた固形物を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、66 gの白色粉末状の固形物を得た。

【0064】

実施例 2

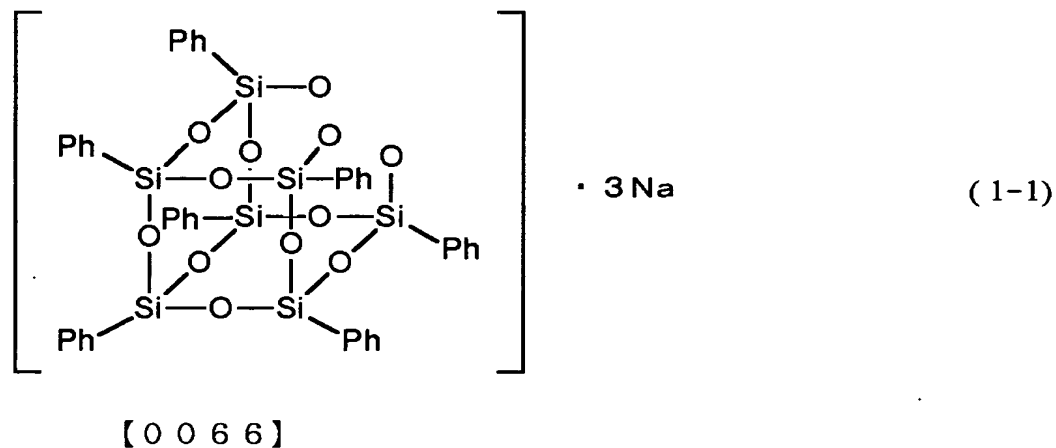
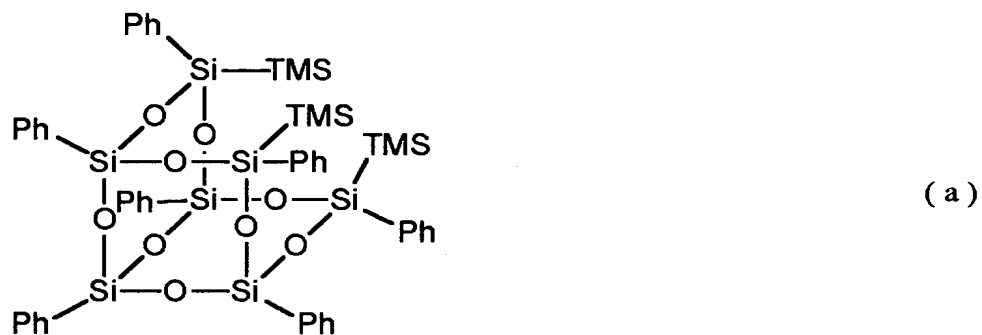
<化合物（1-1）の構造確認>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50 mlの4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固形物（1.2 g）、THF（12 g）、およびトリエチルアミン（1.8 g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン（2.3 g）を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水（10 g）を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移して有機層と水層とに分離し、得られた有機層をイオン交換水を用いて洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、1.2 gの白色粉末状の固形物を得た。

【0065】

得られた白色粉末状の固形物を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR、IR分析により、構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量900、純度98重量%であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7：

3の積分比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、フェニル基を有しT構造に由来するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基に由来するピークが11.66 ppmに1つ存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固形物のスペクトルは、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm^{-1} にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm^{-1} にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認され、式(a)の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(1-1)の構造であると判断される。



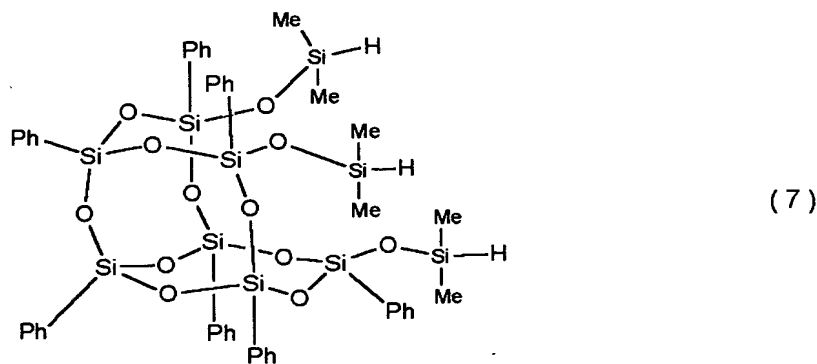
実施例 3

<ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造(1)>

滴下漏斗、温度計、攪拌機を備えた内容積3リットルの反応容器に、実施例1と同様にして製造した化合物(1-1)(249g)、およびトルエン(200

0 m l) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。クロロジメチルシラン (1 4 2 g) を攪拌しながら約 5 0 分間で滴下した。この間、溶液温度が 2 0 ~ 4 0 ° C に保たれるようにした。滴下終了後、溶液温度が 6 5 ° C になるように加熱し、 6 5 ° C に到達してから 3 時間攪拌を継続した。溶液温度が 5 0 ° C 以下になるまで冷却した後、イオン交換水 (2 3 0 g) を約 1 0 分間で滴下した。滴下終了後、 1 0 分間攪拌した後、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層を、イオン交換水各 2 0 0 g で 3 回水洗を繰り返した後、共沸脱水にて水分を除去した。その後、減圧濃縮して 2 4 2 g の白色固体を得た。

このようにして得られた白色固体について、K B r 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 2134 cm^{-1} に S i - H 伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si - NMR 分析を行ったところ、 -2.76 ppm にジメチルシリル基のシグナルを確認した。さらに G P C によりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が 8 5 0 、重量平均分子量が 8 6 0 であった。以上のデータは式 (7) の構造を示唆している。



【 0 0 6 7 】

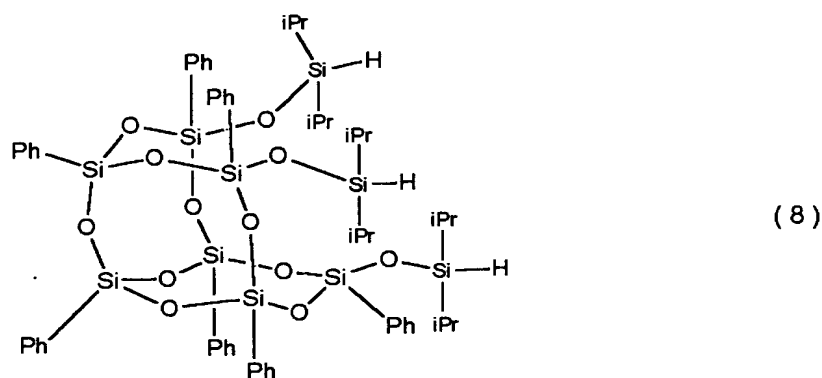
実施例 4

< ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造 (2) >

滴下漏斗、温度計、窒素導入管を備えた内容積 5 0 m l の反応容器に、化合物 (1 - 1) (1 . 0 g) 、 T H F (1 0 g) 、 およびトリエチルアミン (0 . 9 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。溶液温度を 1 5 ~ 1 7 ° C に保ち、攪拌

しながらクロロジイソプロピルシラン (2.3 g) を約 10 秒間で滴下した。滴下終了後、15℃で3時間攪拌を継続した。溶液温度を30℃以下に維持しながら、この反応液にイオン交換水 (10 g) を約 1 分間で滴下した。滴下終了後 10 分間攪拌した後、分液漏斗に移して有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層をイオン交換水各 10 g 用いて 3 回水洗した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮して 1.1 g の白色固体を得た。

このようにして得られた白色固体について、KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 2116 cm^{-1} に Si-H 伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si -NMR 分析を行ったところ、6.22 ppm にジイソプロピルシリル基のシグナルを確認した。さらに GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が 970、重量平均分子量が 1030 であった。以上のデータは式 (8) の構造を示唆している。



【0068】

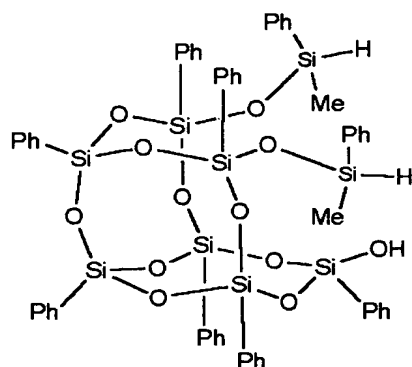
実施例 5

<ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造 (3)>

クロロジイソプロピルシランに替えて、メチルフェニルクロロシラン (0.5 g) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして無色透明の粘調な液体 1.0 g を得た。

この粘調な液体について液膜法による赤外線吸収スペクトル分析を行って、 3605 cm^{-1} に Si-OH 基の伸縮振動、 2145 cm^{-1} に Si-H 伸縮振

動の吸収を確認した。重クロロホルムを溶剤、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si -NMR分析を行って、 -10.64 ppm 、および -10.75 ppm にメチルフェニルシリル基のシグナルを、 -69.31 ppm に $\text{SiO}_2/2$ (OH) のシグナルを確認した。GPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が880、重量平均分子量は890であった。以上のデータは式(9)の構造を示唆している。



(9)

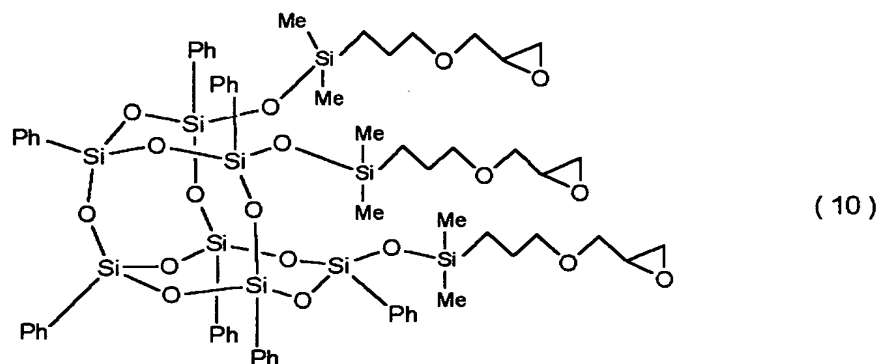
【0069】

実施例 6

<グリシジル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積200mlの3つ口フラスコに、実施例3で得られた化合物(7) (44.2g)、アリルグリシジルエーテル(27.6g)、およびトルエン(72.0g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が70℃になるまで加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒(60.0 μl)を添加した。さらに3時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、 Si-H 基に由来する 2134 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。得られた反応混合物を、ロータリーエバポレーターをもちいて減圧濃縮した。得られた残渣を、メチルアルコール(176g)および粉末活性炭(和光純薬工業社製; 0.58g)とともに、室温で2時間攪拌した。このメチルアルコール溶液を濾過して得られた溶液を減圧下で濃縮し、無色透明の固体56.5gを得た。

このようにして得られた無色透明の固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として、 ^1H -NMR分析を行った結果、Si-H基に由来するピークの消失、グリシジル基に相当するピークを確認した。さらに ^{29}Si -NMR分析を行って、3.81 ppmにジメチルグリシジルシリル基のシグナルを確認した。またGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が1110、重量平均分子量が1140であった。以上のデータは、得られた無色透明の固体が式(10)で示されるグリシジル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0070】

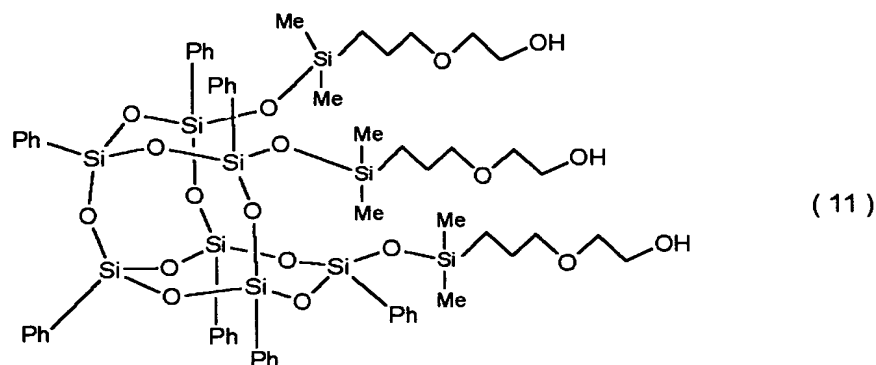
実施例 7

<ヒドロキシル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

実施例 6 と同様の反応装置を用い、これに化合物 (7) (50.0 g)、エチレングリコールモノアリルエーテル (27.7 g)、およびトルエン (77.7 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、マイクロシリンジでカールステッド触媒 (14 μl) を室温にて添加した。さらに 3 時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H 基に由来する 2130 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。実施例 6 と同様にメチルアルコールに溶解し活性炭処理を行い、無色透明の固体 65.0 g を得た。

この無色透明の固体について KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析した結果、 3450 cm^{-1} にヒドロキシル基の O-H 伸縮振動による吸収を確認し

た。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として ^1H -NMR分析を行ない、2.7 ppmにOH基のシグナルを確認した。さらにGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1250、重量平均分子量は1390であった。以上のデータは、得られた無色透明の固体が式(11)で示されるヒドロキシル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【 0 0 7 1 】

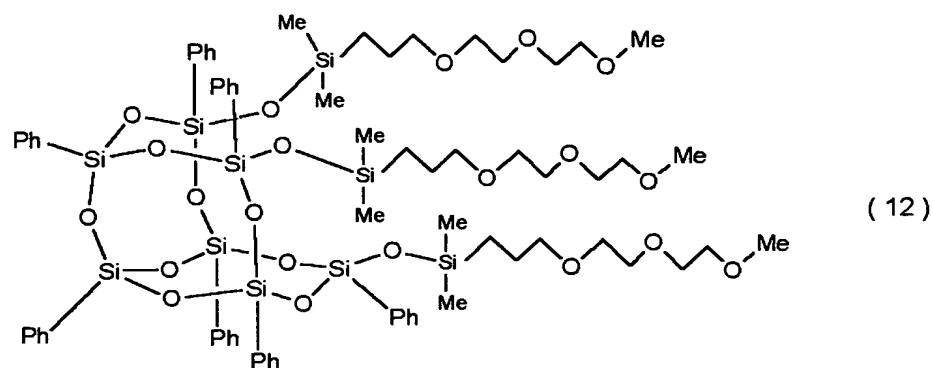
実施例 8

<アルキレンオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体の合成>

温度計、攪拌子、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積100mlの3つ口フラスコに、3-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-プロペン(27.7g)、およびトルエン(26.0g)を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌を行いながら、オイルバスにて内液温度を65℃に加熱した。そして、マイクロシリンジでカールステッド触媒(26μl)を添加した後、実施例3で得られた化合物(7)(14.0g)、トルエン(26.0g)の混合溶液を滴下漏斗より滴下した。滴下終了後2時間攪拌した。その後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H基に由来する2134 cm⁻¹のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。ついで、実施例6と同様にして後処理を行い、粘調な液体17.0gを得た。

この液体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として ^1H -NMR分析を行ない、3.3 ppmに-OCH₃基のシグナルを確認した。さらにGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1290、重量平

均分子量は 1 3 3 0 であった。以上のデータは、得られた粘調な液体が式 (1 2) で示されるアルキレンオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【 0 0 7 2 】

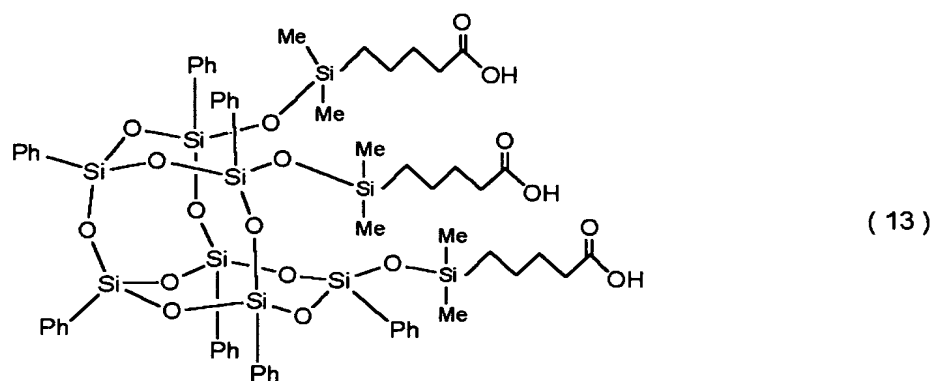
実施例 9

<カルボキシル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積 2 5 m l の二口フラスコに、化合物 (7) (4 . 4 g)、4 - ペンテン酸トリメチルシリルエステル (2 . 3 g)、およびトルエン (6 . 7 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が 8 0 ℃ になるまで加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒 (3 . 9 μ l) を添加した。触媒を添加すると発熱が認められ、反応の開始が確認された。さらに 1 時間攪拌した後サンプリングして赤外線吸収スペクトル分析を行ない、S i - H 基に由来する 2 1 3 4 c m ⁻¹ のピークが消失していることを確認して反応の終点とした。次いで反応液を室温まで冷却した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。得られた残渣にメチルアルコール (4 . 2 g) を加え、マグネチックスターラーを用いて室温で 5 時間攪拌した。このメチルアルコール溶液を濾過して得られた溶液を減圧下で濃縮し、うす茶色の固体 5 . 1 g を得た。得られたうす茶色の固体を T H F (4 . 0 g) で溶解し、ノルマルヘプタン (1 5 0 g) で再沈殿精製を行う事により 3 . 6 g の白色固体として得た。

この白色固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内

部標準として ^1H -NMR分析を行った結果、 $\text{Si}-\text{H}$ 基に由来する 4.98 ppm のピークの消失、およびカルボキシル基に相当する 10.46 ppm のブロードなピークを確認した。 ^{13}C -NMR分析を行った結果、カルボキシル基に相当する 180.40 ppm のピークを確認し、さらにトリメチルシリル基に相当するピークが消失していることを確認した。GPC分析の結果では、数平均分子量は 1260 、重量平均分子量は 1300 であった。以上のデータは、得られた白色の固体が式(13)で示されるカルボキシル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



(13)

【0073】

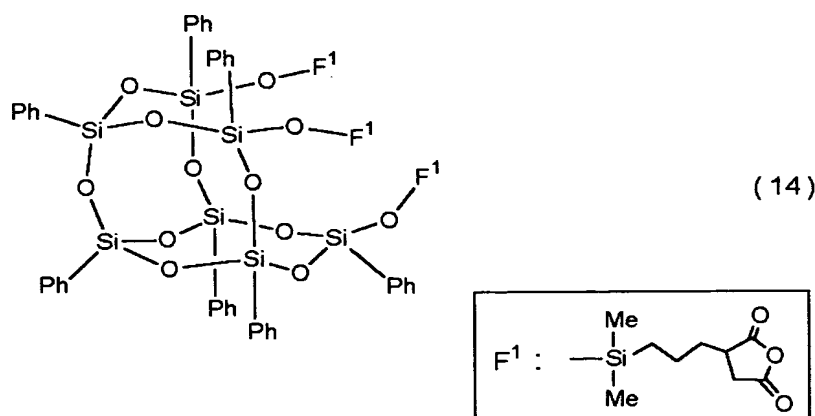
実施例 10

<カルボン酸無水物基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

実施例 8 と同様の反応装置を用い、これに化合物 (7) (4.4 g)、アリルコハク酸無水物 (2.3 g)、およびトルエン (6.7 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が 80°C になるまで加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒 ($3.9\text{ }\mu\text{l}$) を添加した。触媒を添加すると発熱が認められ、反応の開始が確認された。さらに1時間攪拌した後サンプリングして赤外線吸収スペクトル分析を行ない、 $\text{Si}-\text{H}$ 基に由来する 2134 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して反応の終点とした。次いで反応液を室温まで冷却した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。得られた残渣にメチルアルコール (4.2 g) を加え、マグネチックスターラーを用いて室温で15時間攪拌した。このメチルアルコール溶

液を濾過して得られた溶液を減圧下で濃縮し、固体 5.1 g を得た。

このうす茶色の固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として ^{13}C -NMR分析を行った結果、置換コハク酸無水物に相当するピークを170.44 ppmおよび174.04 ppmに確認した。さらにGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1350、重量平均分子量は1430であった。以上のデータは、得られたうす茶色の固体が式(14)で示されるカルボン酸無水物基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0074】

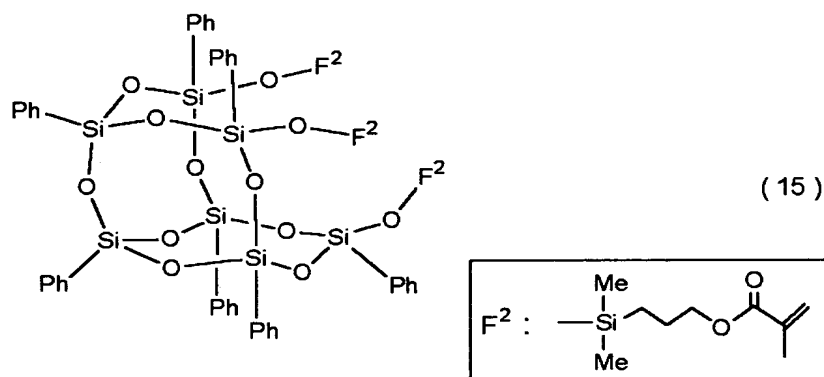
実施例 11

<メタクリルオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

滴下漏斗、攪拌機、および温度計を備えた内容積2リットルの反応容器に、化合物(7) (60 g)、THF (1.2リットル)、およびトリエチルアミン (24 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン (52.8 g) を、攪拌しながら約10秒間で滴下した。このとき溶液温度を20~25℃に保った。滴下終了後3.5時間攪拌を続けた。次いで、飽和食塩水 (200 g) を溶液温度が25℃以下に保たれるようにゆっくりと滴下した。そして、トルエン (3リットル) を加えて抽出し、有機層と水層を分離した。得られた有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して、pHを中性にした。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、99 gの白色固体を得た。得られた白色固体をのメチルアルコ

ール (800 g) から再結晶を行って、62 g の白色固体を得た。

得られた白色固体について、KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行って、 1719 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si -NMR 分析を行って、 11.50 ppm にメタクリロキシプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量 (M_n) が 1210、重量平均分子量 (M_w) が 1220 であった。以上のデータは、得られた白色固体が、式 (15) で示されるメタクリルオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



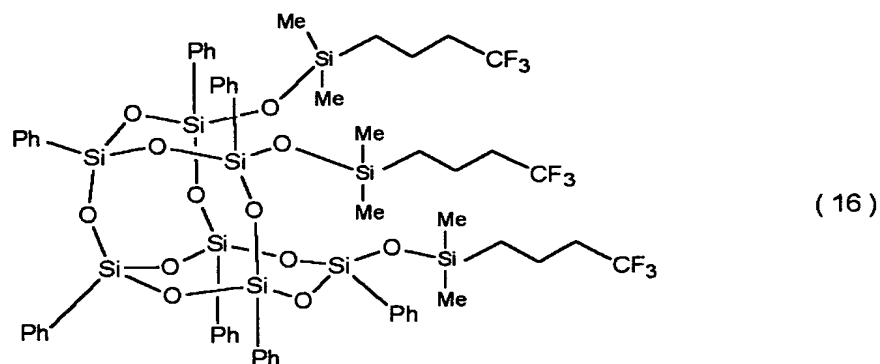
【0075】

実施例 12

＜3, 3, 3-トリフルオロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造＞

滴下漏斗および温度計を備えた内容積 50 ml の反応容器に、化合物 (7) (2.0 g)、THF (20.0 g)、およびトリエチルアミン (1.8 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 下で、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルクロロシラン (5.0 g) を約 1 分間で滴下した。滴下終了後、2.5 時間攪拌を続けた。次いでイオン交換水 (10 g) をゆっくりと滴下した。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して中性とした。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して 2.3 g の白色固体を得た。

得られた白色固体について、K B r 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行って、 1210 cm^{-1} に C-F 伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{13}C -NMR分析を行って、 128.0 ppm に CF_3 基の4本に分裂したシグナルを確認した ($J_{\text{CF}} = 276\text{ Hz}$)。 ^{29}Si -NMR分析を行って、 11.03 ppm に 3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量は1220、重量平均分子量は1380であった。以上のデータは、得られた白色固体が式(16)で示される3, 3, 3-トリフルオロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0076】

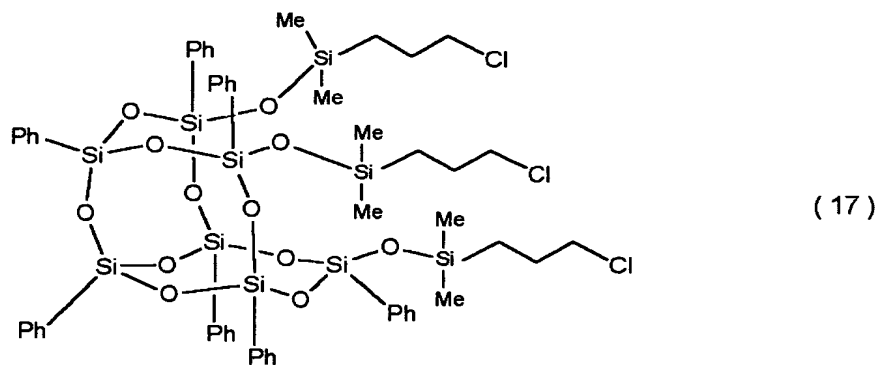
実施例 13

<3-クロロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

滴下漏斗および温度計を備えた内容積100mlの反応容器に、化合物(7)(5.0g)、THF(50.0g)、トリエチルアミン(2.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度25~40℃下で、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン(7.7g)を約2分間で滴下した。滴下終了後、2.5時間攪拌を続けた。次いでイオン交換水(30g)をゆっくりと滴下した。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して中性とした。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた残渣を

メチルアルコールから再結晶し、4.5 g の白色固体を得た。

得られた白色固体について K B r 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 793 cm^{-1} に C-Cl 伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^1H -NMR 分析を行い、 3.5 ppm に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基の 3 本に分裂したシグナルを確認した (δ : 3.5 ppm , t, 6.0H , CH_2Cl)。 ^{29}Si -NMR 分析を行い、 11.52 ppm に 3-クロロプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定し、数平均分子量 930、重量平均分子量 970 を得た。以上のデータは、白色固体が式 (17) で示される 3-クロロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0077】

【発明の効果】

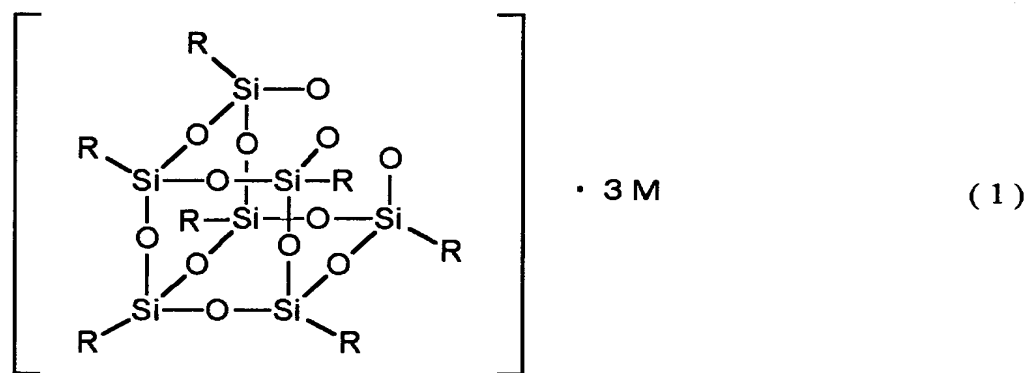
本発明により、式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体を短時間かつ高収率に製造する方法が提供される。本発明の官能基を有するシルセスキオキサン誘導体は、汎用重合体のための反応性改質剤として極めて有用である。

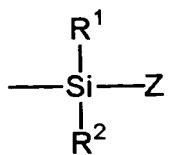
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】従来のシルセスキオキサン誘導体には、官能基が限られている、化学構造の制御が容易でない、高価であるなどの問題点がある。本発明は、改質対象との反応性または親和性に優れた官能基を有し、その構造が制御されているシルセスキオキサン誘導体を簡便な方法で高収率に製造する方法、およびこの方法によって得られるシルセスキオキサン誘導体を提供することを目的とする。

【解決手段】式（１）の化合物を用いることを特徴とする式（２）のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。式（１）及び式（２）において、Rは水素、炭素数１～４５のアルキル、アリール及びアリールアルキル選択される基であり、Mは１価のアルカリ金属原子であり、Yは式（３）で示される基及び水素から選択される基であり、Yの少なくとも一つは式（３）で示される基である。式（３）中の R^1 及び R^2 はRと同様に定義される基であり、Zは官能基又は官能基を有する基である。





(3)

【選択図】なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日	1990年 8月23日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名	チッソ株式会社